

Attachment to  
JP51042174

=> d all

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
AN 1977:134883 CAPLUS  
DN 86:134883  
ED Entered STN: 12 May 1984  
TI Alkylenebis(dithiolcarbamate) bactericides and fungicides  
IN Aoyama, Keiji; Tsugi, Michihisa; Akadaira, Rokuro; Kuriyama, Hiromichi  
PA Denki Kagaku Kogyo K. K., Japan  
SO Jpn. Tokkyo Koho, 5 pp.  
CODEN: JAXXAD  
DT Patent  
LA Japanese  
IC A01N009-12  
CC 5-2 (Agrochemicals)  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 51042174	B4	19761113	JP 1970-64599	19700723
PRAI	JP 1970-64599		19700723		

AB Thiuram disulfides are used as bactericides and fungicides. The combination of ethylenebis(dithiocarbamate) [34731-32-3] and either 2-methylethylenebis(dithiocarbamate) [35449-52-6], 2-ethylethylenebis(dithiocarbamate) [35449-55-9], 2-propylethylenebis(dithiocarbamate) [35449-53-7], or p-phenylenebis(dithiocarbamate) [46350-14-5] were effective against Alternaria moli, Xanthomonas citri, Diaporthe citri, and Pseudoperonospora cubensis. For example, a mixture of ethylenebis(dithiocarbamate) and 2-methylethylenebis(dithiocarbamate) (1:1) sprayed on cucumbers at 1 ppm decreased P. cubensis infection by 86%.

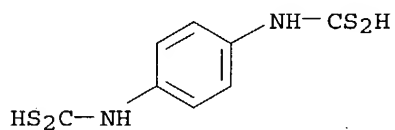
ST thiuram bactericide fungicide; dithiocarbamate bactericide fungicide  
IT Bactericides, Disinfectants and Antiseptics  
Fungicides and Fungistats  
(ethylenebis(dithiocarbamate) derivs.)  
IT 34731-32-3  
RL: BIOL (Biological study)  
(bactericidal and fungicidal activity of alkylethylenebis(dithiocarbamate) and)  
IT 35449-52-6 35449-53-7 35449-55-9 46350-14-5  
RL: BIOL (Biological study)  
(bactericidal and fungicidal activity of ethylenebis(dithiocarbamate) and)

=> SET NOTICE DISPLAY 1

NOTICE SET TO 1 U.S. DOLLAR FOR DISPLAY COMMAND  
SET COMMAND COMPLETED

Attachment to  
JP 51042174

L13 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
RN 46350-14-5 REGISTRY  
CN Carbamodithioic acid, 1,4-phenylenebis- (9CI) (CA INDEX NAME)  
OTHER CA INDEX NAMES:  
CN p-Benzenedicarbamic acid, tetrathio- (6CI, 7CI)  
OTHER NAMES:  
CN p-Phenylenebis(dithiocarbamic acid)  
CN Phenylene-1,4-bis(dithiocarbamic acid)  
FS 3D CONCORD  
MF C8 H8 N2 S4  
CI COM  
LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, TOXCENTER, USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

12 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
2 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
12 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)  
3 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

A 01 N 9/12  
C 07 C 155/10

⑥ 日本分類

30 F 371.217.2  
30 F 371.172  
30 F 91  
16 C 781  
16 B 82

⑦ 日本国特許庁

# 特 許 公 報

庁内整理番号 6516-49

⑧ 特許出願公告

昭51-42174

⑨ 公告 昭和51年(1976)11月13日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

## ④ 農園芸用殺菌剤

⑪ 特 願 昭45-64599

⑫ 出 願 昭45(1970)7月23日

⑬ 発 明 者 青山慶示

東京都世田谷区等々力5の10の  
16

同 都木道久

東京都世田谷区松原2の17

同 赤平麓郎

東京都北多摩郡久留米町学園町1  
の13の14

同 栗山博道

所沢市大字西住吉町7の5

⑭ 出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1の4の1

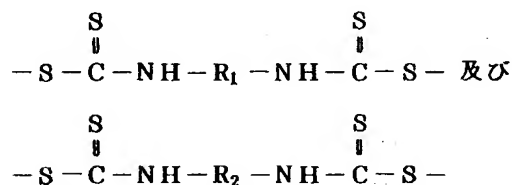
同 兼商株式会社

東京都千代田区丸の内2の4の1

⑮ 代 理 人 弁理士 山本茂 外1名

## 発明の詳細な説明

本発明は植物病原菌に対して強力な殺菌作用を示す農園芸用殺菌剤に関するものである。更に詳しくいえば本発明は



(式中の  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  は共に  $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ -\text{HC}-\text{CH}_2- \end{array}$  で示されるアルキレン基(但し、 $\text{R}'$  は水素原子又は炭素原子数1~3のアルキル基を示す)、またはフェニル基であるが両者は同一でない基である。)を構成単位として有する新規チウラムジスルフィドを有効成分として含有することを特徴とする農園

芸用殺菌剤に係るものである。

従来チウラム剤に関しては多くの提案がなされている。例えば日本特許第287,795号明細書(特公昭第36-5,000号公報)、米合衆国特許第2,843,518号明細書、米合衆国特許第2,464,799号明細書などを挙げることができるが、上記の如き本発明の活性化合物については未だ全く知られていない。

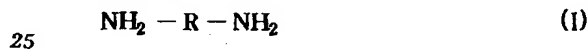
本発明に係る新規チウラムジスルフィドは次の方法で製造できる。

一般式



(式中の  $\text{R}$  は前記  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  と同じであり、 $\text{M}$  はアルカリ金属、アンモニウム基またはアミン基である。)で示される1,2アルキレンビスジチオカルバミン酸塩、またはフェニレンビスジチオカルバミン酸塩のうちから選ばれたその2種を混合し、-30℃~50℃の反応温度で同時に酸化処理することによつて前記構成単位を有する新規なチウラムジスルフィドが製造される。

また一般式



(式中の  $\text{R}$  は前記の  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  と同じである。)で示されるジアミンの相異なる2種を混合し、常法により(II)式で示すビスジチオカルバミン酸塩の2種混合物とし、これを酸化処理することによつても得られる。

上記の酸化処理用の酸化剤としては過硫酸アンモニウム、過酸化水素一硫酸、沃素などを用いるが必ずしもこれに限定されるものではない。

本発明のチウラム剤の製造に当つては一般に水溶媒中で反応を進めるが、このほかメタノール、エタノール、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ヘ

3

キサメチルホスホロアミドなどの溶媒中で反応させてもよい。

反応温度は $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当であるが、高級1,2ジアミン誘導体の場合には $0^{\circ}\text{C}$ 以下が適当である。

また反応中必要に応じて安定剤、水素イオン濃度調節剤を加えることもできる。

なお、上記の方法において使用する2種のビスジチオカルバミン酸塩の反応モル比を変えることにより前記チウラム化合物の構成単位の比を適当

に変えることができる。  
本発明の有効成分は乾燥、粉碎して后、不活性担体(稀釈剤)、界面活性剤、等を添加して常法により粉剤、水和剤等として農園芸用殺菌の目的に使用する。

次に実施例によつて本発明を詳しく説明するが、各実施例を通じ原料化合物の夫々にアルファベット記号を附して説明した。この記号は本明細書中共通した記号である。

#### 実施例 1

エチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(A)0.03モルと2-メチルエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(B)0.03モルとを200mlの水に溶解する。この溶液を $0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら少量のメタノールと0.06モルの亜硝酸ソーダを

添加溶剤させて攪拌冷却する。これに0.12モルの塩酸を加えると黄色の沈殿が生ずる。  
生成物をろ過、水洗、乾燥すると黄白色の粉末が収率87%で得られた。融点は $82.1^{\circ}\text{C}$ であつた。

このものの農薬公定法による分析では純度100%を示し、また元素分析、NMRスペクトル、IRスペクトルより生成物中のエチレン部とプロピレン部との比は1:1で仕込比と等しいことがわかつた。また薄層クロマトグラムによる分析の結果、3スポットが得られ、うち2点は原料エチレン部、プロピレン部夫々より誘導されるチウラムジスルフィドであるが、その割合は5%以下であることがわかつた。

また、このものの赤外線吸収スペクトルはこの生成物が各チウラムジスルフィドの単なる混合物でないことを証している。

次に上記の生成物を粉碎し、その21部に不活性担体としてホワイトカーボン10部、クレ-

4

62部、界面活性剤としてリグニンスルホン酸カルシウム塩5部、アルキルフェノールエチレンオキサイド2部を加えて良く混合、粉碎して20%水和剤とした。なお、ここに記載した製剤法は他の実施例においても均等であるので各例では記載を省略する。

#### 実施例 2

2-メチルエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(B)0.03モルと2-エチルエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(C)0.03モルとを混合し、200mlメタノールに溶解する。この溶液を $0^{\circ}\text{C}$ で攪拌下、過硫酸アンモニウム水溶液で酸化処理を行う。

生成物をろ過、水洗、乾燥すると融点 $90.5^{\circ}\text{C}$ の黄色粉末が収率78%で得られた。

#### 実施例 3

エチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(A)0.03モルとp-フェニレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(D)0.03モルとを200mlの水に溶解する。この溶液を $0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら沃度、沃度カリで酸化処理する。

生成物をろ過、水洗、乾燥すると赤黄色の粉末を得る。このものの分解融点は $150^{\circ}\text{C}$ で、収率は90%であつた。

#### 実施例 4

2-エチルエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(C)0.04モルと2-n-プロピルエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム塩(D)0.04モルとを200mlメタノールに溶解する。この溶液を攪拌冷却下で過硫酸アンモニウムで酸化処理すると融点 $78.2^{\circ}\text{C}$ の黄白色粉末が70%収率で得られた。

次に上記実施例で述べた本発明による薬剤の殺菌効果を調べるため生物試験を行つた。しかしこれは例示であり、これによつて本発明の範囲を限定するものではない。

生物試験に用いた本発明の有効成分の合成用原料は次の如くである。

- |                             |     |
|-----------------------------|-----|
| エチレンビスジチオカルバメート             | (A) |
| 2-メチルエチレンビスジチオカルバメート        | (B) |
| 2-エチルエチレンビスジチオカルバメート        | (C) |
| 2-n-プロピル<br>エチレンビスジチオカルバメート | (D) |
| p-フェニレンビスジチオカルバメート          | (E) |

5

次に、これらの組合せによつて合成した本発明の化合物の番号と融点を示す。

化合物番号	原料組合せ	成分比	融点℃
(1)	(A) + (B)	5 : 5	82.1
(2)	(A) + (C)	"	84.6
(3)	(B) + (C)	"	90.5
(4)	(A) + (E)	"	150.0 (分解)
(5)	(A) + (D)	"	75.0
(6)	(A) + (B)	3.5 : 6.5	87.0
(7)	(A) + (B)	7 : 3	78.0

なお、下記実施例中の化合物番号は上表記載の化合物番号に対応する。また供試薬剤は有効成分20%含有の水和剤に製剤したものを用いた。

#### 試験例 1 病菌発芽試験

目的：本剤の病菌発芽阻止力検定

乾杏煎汁寒天培地で14日間培養した苹果斑点落葉病菌 (*Alternaria mali*) の胞子を供試した。

セロイジ膜処理スライド上に、0.1%蔗糖を加えた下記所定濃度の薬剤を含有する胞子懸濁液を点滴し、26℃で20時間後の発芽状況(補正指数)を調査した。

その結果は次表の通りである。

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)		
	100	10	1
(1)	0	0	100
(2)	0	56	100
(3)	0	100	—
(4)	100	—	—
(5)	0	100	—
(6)	0	41	100
(7)	0	30	100
比較例			
ジネブ 65%水和剤	100	—	—
無処理 (標準)	100	100	100

6

#### 試験例 2 菌、菌糸成育度測定試験

目的：本剤の病菌生育阻止力検定

馬鈴薯煎汁寒天培地を45℃-50℃に保ち、各薬剤を所定濃度になるように均一に混入させ、直径9cmの滅菌シャーレに分注し、固化させる。馬鈴薯煎汁寒天培地で3日間培養したかんきつかいよう病菌 (*Xanthomonas citri*)、およびみかん生枝培地で28日間培養したみかん黒点病菌 (*Diaporthe citri*) を夫々前記寒天培地の中央部に白金耳で接種し、25℃に72時間保持した後、かんきつかいよう病菌の生育度、黒点病菌の菌糸生育度を調査した。評価は生育せずを0、薬剤無処理区の甚しい発育度を5とし、各試験区における発育度を指数で表わした。結果は次

化合物番号	かいよう病菌			黒点病菌		
	100 ppm	10	1	100 ppm	10	1
1	4	5	5	0	3	5
2	0	5	5	0	0	5
3	4	5	5	0	2	5
4	5	5	5	4	5	5
5	2	5	5	0	0	5
6	4	5	5	0	4	5
7	4	5	5	0	4	5
(比較例)						
ジネブ 65%水和剤	5	5	5	4	5	5
無処理 (標準)	5	5	5	5	5	5

#### 試験例 3 胞子発芽試験及び生体試験

35 目的：生体で本剤の効果検定

きゆうり(相模半白)発病養に形成させたきゆうりべト病菌 (*Pseudoperonospora cubensis*) 分生胞子を所定濃度薬液に懸濁し、20℃3時間後に発芽状況を調査し、補正発芽率を求めた。

また、生体試験は2寸鉢に1本植したきゆうり(相模半白)を用い、1区1鉢として所定濃度薬液を噴霧し、風乾後150倍視野で、10~15個の分生胞子懸濁液を散布、20℃の湿室に48

7

8

時間放置した後、温室内に移し発病させた。

\*を比率で表わした。

菌接種5日後、発病度を発病無を0、全葉面にわたって発病著しい無処理区を100とし、中間\*

その結果は次の通りである。

化合物番号	胞子発芽試験				生体試験			
	6.4 ppm	3.2	1.6	0.8	150 ppm	100 ppm	20	1
(1)	0	0	12	97	0	0	1	14
(2)	0	23	82	98	0	3	23	83
(3)	0	15	57	92	0	0	4	43
(4)	49	81	—	—	0	78	—	83
比較例								
ジネブ65%水和剤	98	100			3	—		98
無処理	100	100	100	100	100	100	100	100

なお生体試験においていずれの区にも薬害の徴候は見られなかった。

次に本発明組成物の効果を示すための圃場試験の結果を示す。

#### 試験例 4 (圃場試験)

目的: きゅうり炭そ病、べと病及びうどんこ病に対する本発明薬剤の効力検定

方法: きゅうり品種新光を用いる。昭和44年5月11日播種、1区40株2連制とし、薬剤は7月15日、22日、28日、8月4日、11日、18日の6回散布し、薬剤散布は10アール当り有効成分を濃度500ppmに希釈し、その450ℓを使用した。調査はべと病及び炭そ病に対しては夫々8月26日に各区10株の第3節目上葉に夫々接種し、合計150葉当りの病葉率を夫々調査した。うどんこ病に対しては8月3日各区10株の第3節目上葉、合計100葉当りの病葉率を測定し、次の病葉率%を得た。

化合物番号	うどんこ病	べと病	炭そ病
本発明剤 (1)	39.2	9.1	13.5
" (2)	45.1	11.4	15.0
" (3)	40.8	13.6	12.1
" (4)	38.0	12.2	14.4
ジネブ65%水和剤	81.0	25.7	27.2
無処理	100.0	80.3	81.4

#### ⑥特許請求の範囲

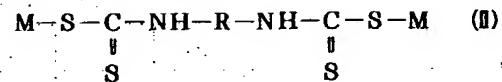
##### 1 一般式



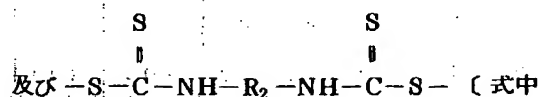
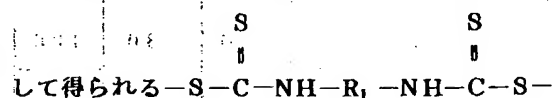
(式中Rは—CH—CH<sub>2</sub>— (但しR'は水素原子または炭素原子1～3個のアルキル基である)

で表わされる1,2アルキレン基またはフェニレン基)で示されるジアミンの相異なる2種を前もって混合し、これを常法によつて、

##### 一般式



(式中Rは(I)式におけると同じであり、Mはアルカリ金属、アンモニウム基またはアミンである。)で示される2種のビスジチオカルバミン酸塩混合物を調整するか、または予め別々に2種のビスジチオカルバミン酸塩を作り、それを混合して混合物を調整し、ついでこの混合物に酸化剤を加え、—30℃乃至50℃の反応温度で同時に酸化処理



9

$R_1$  及び  $R_2$  は、 $\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ R' \end{array}$  (但し、 $R'$ は前記

と同じ)又はフェニレン基であるが、両者は同一

10

でない基である。)を構成単位として有するチウラムジスルフィド化合物を有効成分として含有することからなる農園芸用殺菌剤。